

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-017101

(43)Date of publication of application : 18.01.2000

(51)Int.Cl.

C08J 9/28

C08F 2/04

C08F 8/00

C08F 20/44

(21)Application number : 10-202693

(71)Applicant : JAPAN EXLAN CO LTD

(22)Date of filing : 01.07.1998

(72)Inventor : NISHIDA RYOSUKE

(54) POROUS, MOISTURE ABSORBING/RELEASING POLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polymer which is an organic polymer containing a salt type carboxylic group at a specific content and a cross-linked structure, excellent in moisture absorbing/releasing function and rate by securing macropores of specific surface area and average pore diameter.

SOLUTION: This polymer is an organic polymer containing a salt type carboxylic group at 2.0 to 12.0 meq/g, having a cross-linked structure (e.g. vinyl-based polymer), and having macropores of specific surface area of 1 m²/g or more and average pore diameter of 0.005 to 1.0 μ m. It is preferable that the polymer is in the form of fiber or film, and composed of agglomerated primary particles of 5 mm or less in average diameter. This method for producing the polymer comprises steps of (A) dissolving an acrylonitrile-based polymer in a solvent, (B) solidifying the above solution in a solvent, in which the polymer is insoluble, into the porous polymer, (C) cross-linking the porous polymer by the reaction with a hydrazine-based compound, and (D) introducing a salt type carboxylic group into the cross-linked polymer by hydrolysis of the residual nitrile group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-17101

(P2000-17101A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 J 9/28	1 0 2 C E Y	C 0 8 J 9/28	4 F 0 7 4 4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/04 8/00 20/44		C 0 8 F 2/04 8/00 20/44	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-202693

(22) 出願日 平成10年7月1日 (1998.7.1)

(71) 出願人 000004053

日本エクスラン工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 西田 良祐

岡山県邑久郡長船町上師122-2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質吸放湿性重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 有機高分子の水との高い親和性を利用し、優れた吸放湿性能を有し、かつその吸放湿性能を短時間で発現することのできる、即ち吸放湿速度に優れる高分子重合体を提供すること。

【構成】 特定量の塩型カルボキシル基と架橋構造を有する高分子重合体において、特定の大きさの比表面積および平均細孔直径を有する多孔質体である吸放湿性重合体およびその製造方法よりなる。

【効果】 水との高い親和性を有する極性基含有有機高分子を利用し、優れた吸放湿性能を有し、かつこれまでにない吸放湿速度に優れる高分子重合体を提供することができた点が本発明の特筆すべき効果であり、本機能を活用することにより、繊維、繊維加工品、不織布、フィルム、バインダー、塗料、接着剤、センサー、樹脂、電気、電子などの各種分野への応用が可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩型カルボキシル基を2.0～12.0 meq/g含有し、かつ架橋構造を有する有機高分子であって、比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $0.005\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ であるマクロ細孔を有することを特徴とする多孔質吸放湿性重合体。

【請求項2】 重合体が繊維状またはフィルム状であることを特徴とする請求項1記載の多孔質吸放湿性重合体。

【請求項3】 重合体が、平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である1次粒子の凝集体よりなることを特徴とする請求項1記載の多孔質吸放湿性重合体。

【請求項4】 架橋がニトリル基と、ヒドラジン系化合物との反応により得られた構造よりなることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の多孔質吸放湿性重合体。

【請求項5】 アクリロニトリル系重合体とその溶剤から調整された重合体溶液を、該重合体の非溶剤である溶媒中で凝固させることにより、アクリロニトリル系多孔質重合体とした後、ヒドラジン系化合物との反応により架橋を導入し、さらに残存ニトリル基の加水分解反応により塩型カルボキシル基を2.0～12.0 meq/g導入されてなり、結果的に比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $0.005\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ であるマクロ細孔を有することを特徴とする多孔質吸放湿性重合体の製造方法。

【請求項6】 アクリロニトリルを50重量%以上含有する単量体混合物を用い、水系沈殿重合を行うことにより、多孔質重合体とした後、ヒドラジン系化合物との反応により架橋を導入し、さらに残存ニトリル基の加水分解反応により塩型カルボキシル基を2.0～12.0 meq/g導入されてなり、結果的に比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $0.005\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ であるマクロ細孔を有することを特徴とする多孔質吸放湿性重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸湿性および放湿性能が高く、かつ吸湿、放湿速度に優れた多孔質吸放湿性重合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より空気中の湿気を除去する手段として塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、五酸化リン等の吸湿剤が用いられてきた。これらの吸湿剤は、吸湿量が多く、また吸湿速度も速いが、潮解性があるために、吸湿後液状化して他を汚染する、また、成形し難く、再生が困難である等の欠点があった。また、シリカゲル、ゼオライト、硫酸ナトリウム、活性アルミナ、活性炭等の無機系の吸湿剤も各種利用されている。これら無機系の吸湿剤は、吸湿しても形状が安定

で、べたつきもなく、また加工性も良好である。しかし、飽和の吸湿量自体が小さく、用途によっては吸湿性能不足であったり、また、高い吸湿性能を要求される場合、添加量が多くなりすぎ不具合を生じるといった実用上の問題がある。

【0003】これに対し、有機系の吸湿材についても、ポリアクリル酸塩系に代表される超吸水性樹脂が吸湿材として利用されている場合もある。しかし、この超吸水性樹脂の場合、吸水性能は非常に優れたものがあるが、吸湿性能に関しては満足のいくものではない。具体的な問題点としては、1つは低湿度下における飽和吸湿量が低いこと、もう1つは吸湿速度が遅いことがあげられる。また、一度吸湿した水は放湿しにくい点も本材料の欠点として指摘されている。

【0004】例えば特開平5-105704号公報でも、これらの問題が指摘されており、これに対する対策として、アクリル酸塩と潮解性無機塩を組み合わせた方法が提案されている。該方法によると、低湿度下での吸湿性能が改善され、液ダレのない高い吸湿量のものを得ることができることが述べてある。しかし、吸湿速度に関しては、吸湿に要する時間は時間オーダー（実施例では、10時間にわたって顕著な吸湿量の増加がある）がかかっており、分あるいは秒オーダーでの吸湿速度が要求される用途、例えばローター式除湿機などには満足できるものではない。

【0005】特に吸湿速度に関しては、工業材料 第29巻 8号 18頁に記載されている通り、高吸水性樹脂のような親水性の高い高分子は全体として吸湿速度が遅いことが指摘されている。この理由としては、高分子の極性基間相互作用のため高分子自体の分子運動が抑えられており、水の拡散が起りにくいためと説明されている。また、高湿度下における高い飽和の吸湿量については、吸湿に伴い、徐々にこの相互作用がこわされて、可塑性が進み水の拡散が起り易くなることにより最終的に比較的高い飽和吸湿量が得られることが述べられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、極性基を有する有機高分子の水との高い親和性を利用し、優れた吸湿性、放湿性能を有し、かつその吸湿、放湿性能を短時間で発現することのできる、即ち吸放湿速度に優れた高分子重合体を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、親水性高分子およびその製造方法について、鋭意研究を続けてきた。その結果、水との親和性の高い極性基を有する高分子重合体を、特定の大きさの細孔を有する多孔質体とすることにより、高い吸放湿性能を有し、かつ吸湿、放湿速度にも優れた高分子重合体とすることができるとを見だし、本発明を完成するに至った。即ち本発明の上記目的は、塩型カルボキシル基を2.0～12.0 meq/g含有し、かつ架橋構造を有する有機高分子であって、比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $0.005\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ であるマクロ細孔を有することを特徴とする多孔質吸放湿性重合体。

q/g含有し、かつ架橋構造を有する有機高分子であって、比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $0.005\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ であるマクロ細孔を有することを特徴とする多孔質吸放湿性重合体、および次の2つの製造法:

① アクリロニトリル系重合体とその溶剤から調整された重合体溶液を、該重合体の非溶剤である溶媒中で凝固させることにより、アクリロニトリル系多孔質重合体とした後、ヒドラジン系化合物との反応により架橋を導入し、さらに残存ニトリル基の加水分解反応により塩型カルボキシル基を $2.0\sim 12.0\text{ meq/g}$ 導入されてなり、結果的に比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $0.005\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ であるマクロ細孔を有することを特徴とする多孔質吸放湿性重合体の製造方法、

② アクリロニトリルを50重量%以上含有する単量体混合物を用い、水系沈殿重合を行うことにより、多孔質重合体とした後、ヒドラジン系化合物との反応により架橋を導入し、さらに残存ニトリル基の加水分解反応により塩型カルボキシル基を $2.0\sim 12.0\text{ meq/g}$ 導入されてなり、結果的に比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $0.005\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ であるマクロ細孔を有することを特徴とする多孔質吸放湿性重合体の製造方法、により達成される。以下本発明を詳細に説明する。

【発明の実施の形態】

【0008】まず本発明における有機高分子は、塩型カルボキシル基を $2.0\sim 12.0\text{ meq/g}$ 含有し、かつ架橋構造を有する必要がある。この塩型カルボキシル基は、吸湿性を発現させるための親水性の高い極性基であり、高い吸湿性能を得ようとする場合、できるだけ多くの該基を含有することが好ましい。しかし、吸湿量と同時に吸湿速度の速いものとするためには、架橋構造との割合において適当なバランスをとることが必要で、具体的には塩型カルボキシル基量が多すぎる場合、即ち 12.0 meq/g を超える場合、導入できる架橋構造の割合が少なくなりすぎ、高分子の多孔性が維持できなくなり十分な吸湿速度を得ることはできない。塩型カルボキシル基のみを増やした極端な場合では、超吸水性樹脂のごとくになり、既述の通り極端な速度低下が起こり本件の目的を達成することはできない。

【0009】一方、塩型カルボキシル基量が少ない場合、吸湿性能は低下してゆき、特に 2.0 meq/g より低い場合では、得られる吸湿性は前述の吸湿性無機材料にも劣るため実用上の価値を失う。実際には、塩型カルボキシル基量が 6.0 meq/g 以上の場合、現存する他の吸湿性の素材に比べてその吸湿性能の優位性が顕著となり、好ましい結果を与える場合が多い。

【0010】ここで塩型カルボキシル基を構成する塩とは、カルボキシル基と塩の型を形成するものであれば特に限定はなく、例えばLi、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属、Be、Mg、Ca、Sr、Ba等のアル

カリ土類金属、Cu、Zn、Al、Mn、Ag、Fe、Co、Ni等のその他の金属、 NH_4 、アミン等の有機の陽イオン等を挙げることも出来る。

【0011】塩型カルボキシル基量の導入の方法としては、架橋構造を有し、比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $0.005\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ であるマクロ細孔を形成するにあたり影響をあたえない方法であれば特に限定は無い。例えば、塩型カルボキシル基を有する単量体を単独重合又は共重合可能な他の単量体と共重合することによって重合体を得る方法、カルボキシル基を有する重合体を得た後に塩型に変える方法、化学変性によりカルボキシル基を導入し、必要に応じ塩型に変える方法、あるいはグラフト重合により前記3法を実施する方法等が挙げられる。

【0012】塩型カルボキシル基を有する単量体を重合して塩型カルボキシル基量を導入する方法としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニルプロピオン酸等のカルボキシル基を含有するビニル及び/又はビニリデン系の塩型単量体の単独重合体、あるいは2種以上からなる共重合体、また、共重合可能な他の単量体との共重合により共重合体を得る方法が挙げられる。

【0013】また、カルボキシル基を有する重合体を得た後に塩型に変える方法とは、例えば、先に述べたようなカルボキシル基を含有するビニル及び/又はビニリデン系単量体の単独重合体、あるいは2種以上からなる共重合体、また、共重合可能な他の単量体との共重合体を重合により得た後、塩型に変える方法である。カルボキシル基を塩型にする方法としても特に限定はなく、得られた高分子化合物をLi、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属イオン、Be、Mg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ土類金属イオン、Cu、Zn、Al、Mn、Ag、Fe、Co、Ni等の他の金属イオン、 NH_4 、アミン等の有機の陽イオンを大量に含む溶液を作用させてイオン交換を行う等の方法により行うことができる。

【0014】化学変性によりカルボキシル基を導入する方法としては、例えば化学変性処理すればカルボキシル基を得られるような単量体よりなる重合体を得た後に、加水分解によってカルボキシル基に変性し、塩型でない場合は上記のような方法で塩型にする方法が挙げられる。このような方法をとることのできる単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ基を有する単量体;アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニルプロピオン酸等の無水物およびその誘導体であり、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ノルマルプロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ノルマルブチル、(メタ)アクリル酸ノルマルオクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、ヒドロキシルエチル(メタ)アクリレート等

のエステル化合物、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、モノエチル(メタ)アクリルアミド、ノルマルーブチル(メタ)アクリルアミド等のアミド等が例示できる。化学変性によりカルボキシル基を導入する他の方法として、アルケン、ハロゲン化アルキル、アルコール、アルデヒド等の酸化等も例示できる。

【0015】上記の単量体と共重合可能な他の単量体としては特に限定はなく、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル化合物；塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のビニリデン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸およびこれらの塩類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸エステル類；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン等の不飽和ケトン類；蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、ジクロロ酢酸ビニル、トリクロロ酢酸ビニル、モノフルオロ酢酸ビニル、ジフルオロ酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アクリルアミドおよびそのアルキル置換体；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホプロピルメタクリレート、ビニルスチレン酸、ビニルスルフィン酸等のビニル基含有酸化合物、またはその塩、その無水物、その誘導体等；スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレンおよびそのアルキルまたはハロゲン置換体；アリルアルコールおよびそのエステルまたはエーテル類；N-ビニルファルイミド、N-ビニルサクシノイミド等のビニルイミド類；ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、ビニルピリジン類等の塩基性ビニル化合物；アクロレイン、メタクリロレイン等の不飽和アルデヒド類；グリシジルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、メチレンビスアクリルアミド等の架橋性ビニル化合物により誘導されたものを挙げることができる。なかでもトリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、メチレンビスアクリルアミドによる架橋構造は、強固で多孔質を発現させる場合に好適である。

の架橋性ビニル化合物をあげることができる。

【0016】また、本発明の架橋構造とは、比表面積が $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、平均細孔直径が $0.005 \sim 1.0 \mu \text{m}$ であるマクロ細孔を有することが可能であり、吸湿、放湿に伴い物理的、化学的に変性をうけない限りにおいては特に限定はなく、共有結合による架橋、イオン架橋、ポリマー分子間相互作用または結晶構造による架橋等いずれの構造のものでもよい。また、架橋を導入する方法においても、特に限定はなく、骨格ポリマーの重合段階での架橋性単量体による架橋、ポリマー化後での後架橋、物理的なエネルギーによる架橋構造の導入など一般に用いられる方法によることができる。

【0017】中でも特に、骨格となる有機高分子の重合段階で架橋性単量体を用いる方法、および重合体を得たあとの後架橋による方法では、共有結合による強固な架橋を導入することが可能であり、多孔質性を維持するという点で好ましい。

【0018】例えば、架橋性単量体を用いる方法としては、既述の架橋性ビニル化合物を用い、カルボキシル基を有する、あるいはカルボキシル基に変性できる単量体と共重合することにより共有結合に基づく架橋構造を有する有機高分子を得ることができる。しかし、この場合アクリル酸基の導入に関し、アクリル酸などの酸性条件、あるいはカルボキシル基への変性を行う際の化学的な影響(例えば加水分解など)を受けない架橋性単量体である必要があり、適応できる架橋性単量体に限定がある。

【0019】この様な方法により導入される架橋としては、グリシジルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、メチレンビスアクリルアミド等の架橋性ビニル化合物により誘導されたものを挙げることができ、なかでもトリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、メチレンビスアクリルアミドによる架橋構造は、強固で多孔質を発現させる場合に好適である。

【0020】また、後架橋による方法としても特に限定はなく、例えば、ニトリル基を有するビニルモノマーの含有量が50重量%以上よりなるニトリル系重合体の含有するニトリル基と、ヒドラジン系化合物またはホルムアルデヒドとの反応により得られた構造よりなる後架橋法によるものを挙げることができる。なかでもヒドラジン系化合物による方法は酸、アルカリに対しても安定で、しかも架橋構造自体が親水性であるので吸湿性の向上に寄与でき、また、多孔質等の形態を保持することができる強固な架橋を導入できるといった点で極めて優れている。なお、該反応により得られる架橋構造に関して

は、その詳細は同定されていないが、トリアゾール環あるいはテトラゾール環構造に基づくものと推定されている。

【0021】ここでいうニトリル基を有するビニルモノマーとしては、ニトリル基を有する限りにおいては特に限定はなく、具体的には、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -フルオロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。なかでも、コスト的に有利であり、また、単位重量あたりのニトリル基量が多いアクリロニトリルが最も好ましい。

【0022】また、ヒドラジン系化合物としては、水加ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硝酸ヒドラジン、臭素酸ヒドラジン、ヒドラジンカーボネイト等のヒドラジンの塩類、およびエチレンジアミン、硫酸グアニジン、塩酸グアニジン、硝酸グアニジン、リン酸グアニジン、メラミン等のヒドラジン誘導体である。

【0023】本発明のいうところの有機高分子とは、特に限定は無く、既述のビニル系重合体等がこれにあたる。また、グラフト重合を行う場合、幹となるポリマーとしては、架橋構造を有し、比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $0.005\sim 1.0\mu\text{m}$ であるマクロ細孔を有することが可能である限りにおいては特に限定は無く、天然ポリマー、半合成ポリマー及び合成ポリマーのいずれであってもよい。具体的なポリマーとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ABS樹脂、ナイロン、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリカーボネイト、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、メラミン樹脂、ユリア樹脂、4フッ化エチレン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂及びフェノール樹脂等のプラスチック系ポリマー；ナイロン、ポリエチレン、レーヨン、アセテート、アクリル、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、キュプラ、トリアセテート、ビニリデン等の一般の繊維形成性ポリマー；天然ゴム及びシリコンゴム、SBR（スチレン・ブタジエン・ゴム）、CR（クロロプレンゴム）、EPM（エチレン・プロピレンゴム）FPM（フッ素ゴム）、NBR（ニトリルゴム）、CSM（クロルスルホン化ポリエチレンゴム）、BR（ブタジエンゴム）、IR（合成天然ゴム）、IIR（ブチルゴム）、ウレタンゴム及びアクリルゴム等の合成ゴム系のポリマー等があげられる。

【0024】また、本発明の多孔質吸放湿性重合体は、比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $0.005\sim 1.0\mu\text{m}$ であるマクロ細孔を有する必要がある。ここでの比表面積とは、物理吸着法であるBET法のうち、一点法により測定された値を言う。また、平均細孔直径とは、水銀圧入法により測定された細孔径分布より

得られた、単位質量当たりの細孔容積 V と比表面積 S より、式 $(4V/S)$ で求められた値である。

【0025】従来からある高分子系吸湿材料は、飽和の吸湿量を上げることを主な目的としていたため、吸湿性能に寄与する親水性の基を増やすことのみが注目されてきた。これに対し本発明では、これまであまり注目されなかった吸湿速度に特に注目し、検討を行ってきた。この結果、前述の文献に指摘されているような、「高分子系吸湿材は吸湿速度が遅い」という欠点を解決することができたことが本発明の特筆すべき点である。

【0026】この課題を解決することができた理由は、親水性基の寄与と同様、あるいはそれ以上に高分子の多孔質性が吸湿速度に大きく寄与していることが解明できたからである。本検討の結果、優れた吸湿速度を得るためには、親水性の極性基を既述の条件で有しており、吸湿、放湿によって影響を受けない、強固な架橋構造により固定化された孔をたくさん持った多孔質体であること、さらにその孔の平均孔径が一定範囲にあるという条件を満たさなければならないことが判明した。

【0027】即ち優れた吸湿速度を得ることのできる、本発明の多孔質吸放湿性重合体が具備しなければならない多孔質性としては、比表面積においては、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である必要がある。塩型カルボキシル基量が十分にある場合でも、比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ に満たない場合は、親水性の極性基どうしの相互作用が大きくなりすぎ比表面積としてカウントされるような多孔質構造となることができない。このため、飽和吸湿量としては十分な場合もあるが、水分子の移動度が低下することにより吸湿速度は非常に遅くなり、本件の目的を達成することはできない。

【0028】比表面積については、大きいほうが吸湿速度は速くなる傾向にあるが、ただやみくもに大きいだけでも吸湿速度に優れるものが得られるとは限らない。即ち、比表面積が大きな場合でも平均細孔直径が非常に小さな場合は、孔自体が水分子の拡散を妨げ、結果として吸湿速度を低下させる場合がある。従って、吸湿速度に関しては上記の比表面積と平均細孔直径のバランスが重要である。このような意味で、本発明においては上記の比表面積を有し、かつ平均細孔直径が $0.005\sim 1.0\mu\text{m}$ であるマクロ細孔を有する必要がある。

【0029】平均細孔直径が $0.005\mu\text{m}$ に満たない場合、細孔が小さくなりすぎ水分子の拡散できる空間が減少し吸湿速度が低下してゆく。最終的にはクヌッセン拡散領域となり水分子の拡散速度が著しく低下し、十分な吸湿速度は得られない。一方、 $1.0\mu\text{m}$ を超える場合は、高分子自体の気孔が大きくなりすぎ、空間ばかりとなり、吸湿材として比重が小さくなり、単位体積あたりの吸湿量が低下し、実用的でなくなるといった問題が発生する。

【0030】本発明の多孔質吸放湿性重合体を得る第1

の方法としては、アクリロニトリル系重合体とその溶剤から調整された重合体溶液を、該重合体の非溶剤である溶媒中で凝固させることにより、アクリロニトリル系多孔質重合体とした後、ヒドラジン系化合物との反応により架橋を導入し、さらに残存ニトリル基の加水分解反応により塩型カルボキシル基を2.0~12.0 meq/g導入されてなり、結果的に比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $0.005\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ であるマクロ細孔を有することを特徴とする多孔質吸放湿性重合体の製造方法が挙げられる。

【0031】上記のような凝固法により、アクリロニトリル系多孔質重合体を得る方法については特に限定はなく、いかなる方法も用いることができるが、該重合体を得る方法はすでに、アクリル繊維の製造法の中で詳しく検討されており、それらの方法を適宜使用することができる。例えば、特公昭60-11124号公報、特公昭61-42005号公報、特開昭47-25416号公報、特開昭47-25418号公報、特開昭63-309613号公報、特開昭50-5649号公報、特開昭52-12153号公報、特開平7-150470号公報などを挙げることができる。一般的な衣料用アクリル繊維は、紡績、編み、織り、染色などの後加工工程の操作性、品質維持のため十分な繊維物性とする必要がある、このため紡糸条件、凝固条件、延伸条件、熱処理条件を最適化させできるだけ緻密な高分子構造となっており、多孔質体とはなっていない。これに対しここに挙げたような特許の中には、凝固浴温度を上げる、あるいは凝固浴の最適化を行うようにして、例えば緩慢に凝固を起こさせ多孔質とするような例が挙げられており、この方法などを本法にも使用できる。

【0032】上記の例は、繊維として得ている例であるが、繊維以外の形態の物を得る場合も、上記の特許にみられる条件において、紡糸用のノズルのかわりに、得ようとする形態に応じた方法により該多孔質重合体を得ることができる。例えば、粒子、顆粒状の場合は重合体溶液を、メッシュよりたらし液滴状とし、これを凝固させる、またフィルムの場合は、ガラス板、紙あるいは不織布、布帛等へ重合体溶液を塗布しこれを凝固させるなどの方法により目的の多孔質重合体を得ることができる。

【0033】ヒドラジン系化合物との反応により架橋を導入する方法としては、目的とする架橋構造が得られる限りにおいては特に制限はなく、反応時のアクリロニトリル系多孔質重合体とヒドラジン系化合物の濃度、使用する溶媒、反応時間、反応温度など必要に応じて適宜選定することができる。このうち反応温度については、あまり低温である場合は反応速度が遅くなり反応時間が長くなりすぎる、また、あまり高温である場合は原料アクリロニトリル系重合体の可塑化が起り、多孔質性が破壊されるという問題が生じる場合がある。従って、好ましい反応温度としては、 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 、さらに好ま

しくは $80^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ である。また、ヒドラジン系化合物と反応させるアクリロニトリル系多孔質重合体の部位についても特に限定はなく、その用途、該重合体の形態に応じて適宜選択することができる。具体的には、該重合体の表面のみに反応させる、または、全体にわたり芯部まで反応させる、特定の部位を限定して反応させる等適宜選択できる。なお、ここに使用するヒドラジン系化合物としては、水加ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硝酸ヒドラジン、臭素酸ヒドラジン、ヒドラジンカーボネイト等のヒドラジンの塩類、およびエチレンジアミン、硫酸グアニジン、塩酸グアニジン、硝酸グアニジン、リン酸グアニジン、メラミン等のヒドラジン誘導体である。

【0034】また、加水分解反応により塩型カルボキシル基を2.0~12.0 meq/g導入する方法についても特に限定はなく、既知の加水分解条件を利用することができる。例えば、上記の架橋された多孔質重合体とアルカリ金属水酸化物、アンモニア等の塩基性水溶液、或いは硝酸、硫酸、塩酸等の鉱酸または、蟻酸、酢酸等の有機酸を添加し、加熱処理する手段等が挙げられる。本発明である塩型カルボキシル基量が2.0~12.0 meq/gとなる条件については、反応の温度、濃度、時間等の反応因子と導入される塩型カルボキシル基量の関係を実験で明らかにすることにより、決定することができる。なお、前記の架橋導入と同時に加水分解反応を行うことも出来る。ここにおいて、酸で加水分解した場合にはカルボキシル基を塩型に変換する必要がある。

【0035】本発明の多孔質吸放湿性重合体を得る第2の方法としては、アクリロニトリルを50重量%以上含有する単量体混合物を用い、水系沈殿重合を行うことにより、多孔質重合体とした後、ヒドラジン系化合物との反応により架橋を導入し、さらに残存ニトリル基の加水分解反応により塩型カルボキシル基を2.0~12.0 meq/g導入されてなり、結果的に比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔直径が $0.005\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ であるマクロ細孔を有することを特徴とする多孔質吸放湿性重合体の製造方法が挙げられる。

【0036】本法においては、多孔質性を維持する強固な架橋を導入するための架橋サイト、および親水性の極性基を導入することを目的として、単量体としてアクリロニトリルを50重量%以上含有する必要がある。アクリロニトリルが50重量%未満の場合は、架橋が弱くなり目的とする多孔質体を得ることができない。また、吸湿量も小さなものとなり本目的を達成することができない。なお、単量体の残部としては、共重合可能な単量体なら特に限定はなく、例えば、前に述べた共重合可能な単量体などを挙げることができる。ただ、この中でもカルボキシル基を効率的に導入できるアクリル酸、マレイン酸、アクリル酸エステル等が特に好ましい。

【0037】本件でいう、水系沈殿重合とは、水可溶性

の開始剤を使用し、乳化剤、分散安定剤等の添加を行わず、重合が進むにつれ重合体が凝集、沈殿（攪拌時には懸濁）してくるものを言う。アクリロニトリル系の重合の場合、この水系沈殿重合法を用いることにより、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下の1次粒子が凝集した、多孔質の凝集体沈殿が起る。この凝集体の粒子径は、 $1000\mu\text{m}$ 以下である場合が多い。該凝集体については、特に規定はないが、本発明では特に、1次粒子の平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下である粒子の凝集体であり、該凝集体の平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下である場合、1次粒子間の隙間に多数の空洞ができ、凝集体としての比表面積が大きくなることより好ましい。

【0038】本法での、架橋を導入するためのヒドラジン系化合物との反応および、残存ニトリル基の加水分解反応による塩型カルボキシル基の導入に関しては、前記第1法と同様である。

【0039】本発明における多孔質吸放湿性重合体の形態としては特に制限はなく、粒子状、繊維状、シート状などの成形体等適宜選択することができる。なかでも、粒子状の場合、各種の用途に、各種の使用形態の添加剤として使用することができるため、その適応範囲が広く有用である。これらの粒子の大きさとしては、用途に応じて適宜選定することができ、特に限定はないが、平均粒子径が $1000\mu\text{m}$ 以下の粒子状である場合、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下の微粒子の場合、各種添加材としての適応範囲が広がるため実用的価値の大きなものとなる。

【0040】繊維状の場合、紙、不織布、織物、編み物、繊維成形体などへの各種の加工が容易に行え、使用できる用途がひろがり有用である。また、シートの場合、直接コルゲートなどの加工に供すことができフィルターなどの用途に有用である。このシートの場合、多孔質吸放湿性重合体そのものであるもののみならず、不織布、紙、織物、編み物等に担持されたシートも含まれる。

【0041】本発明により得られた重合体の使用形態のうち、特に、紙、不織布、織物、編み物、発泡シート状として使用した場合、気体との接触面積が大きく、かつ形態保持性が優れていることより、吸湿性の素材として有用である。これらを構成する方法としては、本発明の多孔質吸放湿性重合体を使用する限りにおいては特に限定はなく、具体的には、繊維状の該重合体により形態を構成するもの、あるいは粒子状の該重合体を担持させたものなどのいずれの方法でもよい。ただ、加工が簡単で、コストが安い点より、粒子状の多孔質吸放湿性重合体を担持させたものの場合、より良い結果を得ることができる。

【0042】担持方法としては、素材を構成するマトリックスに混入、含浸、バインダーを用いた塗布あるいは包含させるなど、特に制限はなく、様々な方法を採用す

ることができる。また、多孔質吸放湿性重合体粒子は該マトリックス内部に存在するものでも、マトリックス表面に存在するものでもよく、例えば、紙、不織布、織物、編み物、発泡シート等の製造過程で該重合体粒子を混入する方法、あるいはこれらに該重合体粒子のスラリーを含浸、あるいはバインダーを利用し塗布させる方法などいかなる方法をも採用することができる。

【0043】具体的な例としては、多孔質吸放湿性重合体粒子を填料として抄紙技術により紙を製造する場合には、多量の水中に分散したパルプあるいは合成繊維等の製紙用素材のスラリーに該重合体粒子及び他の添加剤を添加した後、充分混合し通常の抄紙機を用いて製造することができる。この際、必要に応じて、填料の流失を抑制するために、定着剤を添加することができ、この定着剤としては、ポリエチレンイミン変性物、ポリアクリルアミド変性物、アルギン酸ナトリウム、アラビアゴム、陽性テンアン、硫酸アルミニウム、カリ明バンなどを挙げることができる。なお、定着剤の使用量は、その種類や該重合体粒子の使用量によって適宜選択することができる。さらに、抄紙工程において一般に用いられているサイズ剤、染料、紙力増強剤なども適宜使用することができる。また、表面活性剤としては、アニオン系、カチオン系あるいはノニオン系から、他の添加物などを考慮して適宜選択して使用することができる。これら抄紙に用いられる多孔質吸放湿性重合体粒子としては特に限定はないが、粒子径 $1\sim 100\mu\text{m}$ の粉末を用いる場合好ましい結果が得られる。粒子径が $1\mu\text{m}$ より小さいと、抄紙の際に抄紙機の網から水と共に落下してしまい、一方 $100\mu\text{m}$ を超えると、大きすぎて、均一に分散することが困難となるといった問題が起きる場合がある。

【0044】また、不織布として形成するような場合、特に限定はなく各種の製造法でつくられた不織布に適用することができる。具体的には、乾式法では、接着剤型の浸漬法、プリント法、スプレー法、粉末法、接着繊維法（サーマルボンド法）、機械的結合型のフェルト法、スティッチ法、ニードルパンチ法、水流絡合型のスパンレース法、紡糸型のスパンボンド法、網状法、メルトブロー法、フィルム法、湿式法では、水流絡合型のスパンレース法、紡糸型のスパンボンド法、フラッシュ紡糸法、抄紙型の熱融着繊維法、熱圧法、接着剤法などを挙げることができる。多孔質吸放湿性重合体の担持法としても特に限定はなく、例えば、これらの不織布の中に挟み込む、不織布を構成する繊維素材に接着担持させる、不織布表面に塗布するなど各種の方法により担持することができる。また、これらの不織布の目付としては特に限定はないが、目付が $20\sim 300\text{g}/\text{m}^2$ のものが良好な結果を与える場合が多く、目付が $20\text{g}/\text{m}^2$ 未満では強度が低く、やぶれなどの原因となり易い。また、 $300\text{g}/\text{m}^2$ を超えると、気液の通過性が低くなる傾向があり、好ましくない場合がある。特に、好ましい不

織布としては、ポリエチレンからなる鞘成分とポリプロピレン又はポリエステルからなる芯成分からなる複合繊維を使用して形成されているスパンボンド不織布や、表面がポリエステル繊維ウエブ層で裏面がポリプロピレンウエブ層である2層構造の不織布などが挙げられ、これらの不織布は、低融点のポリオレフィン成分に由来して加工が容易に行えることから好ましい素材を得ることができる。またプラスチックフォームをマトリックスとする場合には、通常の方法により、該重合体粒子をプラスチックフォーム、例えば発泡ポリウレタン等に混合する、あるいは多孔質吸放湿性重合体粒子のスラリーを含ま浸する等の方法により目的とする該重合体含有プラスチックフォームを得ることができる。

【0045】

【作用】本発明に係わる多孔質吸放湿性重合体が、吸湿性および放湿性能が高く、かつ吸湿、放湿速度に優れる理由としては、親水性の高い極性基が多量にあり、比表面積が大きく、特に吸湿、放湿に関係する水分子の拡散がスムーズに行われるマクロ細孔を有しているためであると考えられる。さらには、ヒドラジン系化合物とニトリル基の反応により得られた親水性の架橋の導入により、より高い吸湿性能の発現を可能としているものと考えられる。

【0046】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部及び百分率は、断りのない限り重量基準で示す。まず、各特性の評価方法および評価結果の表記方法について説明する。

【0047】まず、吸湿性能の評価は、飽和吸湿率および10分、1時間吸湿率で評価を行った。吸湿速度に関しては、この10分および1時間での吸湿率が高いほうが吸湿速度が速いと判断できる。ここで、吸湿率とは、次の方法により得られた吸湿率をいう。即ち、試料約1.0gを熱風乾燥機で105℃、16時間乾燥して重量を測定する(W1)g、次に試料を温度20℃で相対湿度65%RHに調整された恒温恒湿機に一定時間(飽和吸湿率の場合は24時間、1H吸湿率=1時間吸湿率の場合は1時間、10m吸湿率=10分間吸湿率の場合は10分間)入れて置き、吸湿した試料の重量を測定する(W2)g、以上の結果から、次式により算出したものである。

吸湿率(重量%) = $\{(W2 - W1) / W1\} \times 100$
また、放湿特性は放湿率で評価した。これは、20℃、80%RH条件下で飽和吸湿した被測定試料の重量と、この飽和させた被測定試料を次に、20℃、40%RH条件下に1時間放置した後の該試料の重量差を、もとの

乾燥した試料の重量(上記W1で定義されるもの)で除した値に100を乗じた値として定義されるものである。なお、被測定試料が粒子状の場合、および繊維状の場合など、吸湿速度に関する測定誤差を防ぐため試料は重ならないように1層となるように注意をはらった。

【0048】凝集体の平均粒子径は、島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置「SALD2000」を使用し、水を分散媒として測定した結果を、体積基準で表し、そのメディアン径をもって平均粒子径とした。また、凝集体の1次粒子径は電子顕微鏡写真により、1次粒子100個の粒子径を測定し、これより平均の値を算出した。

【0049】カルボキシル基量は、対象となる重合体を水中に分散し、1Nの塩酸によりpHを2.0にまで調整した後、0.1NのNaOH水溶液により滴定を行い、得られた滴定曲線からその量を計算により求めた。

【0050】

【実施例1】2リットルの重合槽に水1081部を入れ、60℃まで昇温を行い還元剤としてピロ亜硫酸ナトリウム6.2部を添加した。次に、アクリロニトリル450部およびアクリル酸メチル50部のモノマー混合溶液、及び過硫酸アンモニウム5部を水100部に溶解した酸化剤水溶液をそれぞれ2時間かけて滴下し重合を行い、さらに80℃に昇温し2時間後重合を行った。反応終了後、攪拌を継続しながら室温まで冷却することにより平均粒子径が4.2μmの凝集体である多孔質重合体分散液を得た。この凝集体の1次粒子を電子顕微鏡で観察したところ平均粒子径は0.3μmであった。

【0051】次に得られた重合体100部に60重量%ヒドラジン50部および水850部を混合し、90℃、3時間の条件でヒドラジン処理を行うことにより架橋を導入し、さらに、100部の苛性ソーダを添加し、120℃、5時間反応を行うことにより、残存するニトリル基を加水分解しカルボン酸基(加水分解反応終了時点ではナトリウム型)に変換することにより、本発明の多孔質吸放湿性重合体を得ることができた。得られた凝集体状の多孔質吸放湿性重合体の平均粒子径は51μmであり、またその1次粒子の平均粒子径は0.4μmであった。カルボキシル基量は、7.2meq/g、また、比表面積および平均細孔直径はそれぞれ、4.3m²/gおよび0.4μmであり十分なカルボキシル基量および多孔質性を有していた。得られた多孔質吸放湿性重合体の吸湿特性については、その評価結果を表1にまとめる。

【0052】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
吸放湿材種類		本発明品	本発明品	本発明品	本発明品
カルギル基量	meq/g	7.2	同左	8.2	7.9
カルギル基塩タイプ		Na	K	Na	同左
比表面積	m ² /g	4.3	4.1	12.6	18.5
平均細孔径	μm	0.4	0.4	0.07	0.035
形態		凝集体粒子状	同左	フィルム状	繊維状
架橋構造		ヒドラジン系化合物由来	同左	同左	同左
10s 吸湿率	重量%	19	21	25	23
1H 吸湿率	重量%	53	52	59	55
飽和吸湿率	重量%	55	57	63	60
放湿率	重量%	45	47	47	50
一次粒子径	μm	0.4	同左	—	—
凝集体粒子径	μm	51	同左	—	—

【0053】得られた多孔質吸放湿性重合体の吸湿および放湿特性を評価したところ、10分間吸湿率、1時間吸湿率、飽和吸湿率のそれぞれは、19重量%、53重量%、55重量%であり、後に比較例で述べるシリカゲル、ゼオライトの値に対し、飽和吸湿率ははるかに優れており、時間的にみてもいずれの時点での吸湿率も勝っていた。また、ポリアクリル酸ナトリウム系の超高吸水性樹脂（比較例1）と比較した場合、超高吸水性樹脂の10分間吸湿率はわずか2重量%しかないのに対し、本発明の多孔質吸放湿性重合体は、19重量%と短時間で非常に優れた吸湿性能が発現されていることが確認できる。また、1時間吸湿率で比較してみても、超高吸水性樹脂の場合は、5重量%しかなく、飽和吸湿率の43重量%のうちのわずか11.6%しか発現されていない。これに対し、本発明品の1時間吸湿率は53%であり、飽和吸湿率55%の実に96.4%もの吸湿性能が発現されており、本発明品が従来のポリアクリル酸ナトリウム系超高吸水性樹脂の欠点であった吸湿速度について、優れた改善を為し得たことが理解できる。また、放湿速度についても、超高吸水性樹脂（比較例1）の放湿率が12重量%であるのに対し、本発明品は45重量%もあり放湿速度に対しても優れていることが確認できた。

【0054】

【実施例2】実施例1で得られた多孔質吸放湿性重合体を水に分散し、1N塩酸を用いpH=1に調整した。次に、1N-KOHを用い、pHを13.5とすることによりカリウム塩型のカルボキシル基を含む多孔質吸放湿性重合体を得た。該重合体の吸湿特性等は表1にまとめた。実施例1と同様に、飽和吸湿率および吸湿および放湿速度ともに優れていることが確認できた。また、カリウム型の場合、みかけ比重が大きくなり、単位体積あたりの吸湿量は実施例1に比べて大きいものとなった。

【0055】

【実施例3】アクリロニトリル90重量%とアクリル酸メチル10重量%からなるアクリロニトリル系重合体1

0部を、48%チオシアン酸ナトリウム水溶液90部に溶解し重合体溶液とし、該溶液をポリプロピレン不織布上に厚さ約50μmで塗布したのち、これを20℃の非溶媒である水に浸漬しフィルム状で凝固を行った。得られたフィルムは十分に水洗した後、実施例1と同様な方法によりヒドラジン処理、さらに加水分解を行い、膜厚約45μmのフィルム状である本発明の多孔質吸放湿性重合体を得た。得られた重合体の、特性等については、表1にまとめる。該フィルムにおいても上記実施例と同様、飽和吸湿率および吸湿速度、放湿速度ともに優れていることが確認できた。

【0056】

【実施例4】実施例3において、重合体溶液を孔径60μmの紡糸用ノズルより紡出することにより繊維状のアクリロニトリル系多孔質重合体としたこと以外は、実施例3と同様な方法により、繊維径が約48μmの繊維状である本発明の多孔質吸放湿性重合体を得た。得られた重合体の、特性等については、表1にまとめる。該繊維においても上記実施例と同様、飽和吸湿率および吸湿速度、放湿速度ともに優れていることが確認できた。また、該繊維の強度は0.8g/d、伸度は15%であり、抄紙、あるいはカードがけに何とか耐えるだけの物性を有していた。

【0057】

【実施例5】メタクリル酸/p-スチレンスルホン酸ソーダ=70/30の水溶性重合体300部及び硫酸ナトリウム30部を6595部の水に溶解し、櫛型攪拌機付きの重合槽に仕込んだ。次にアクリル酸メチル2700部、ジビニルベンゼン300部および酢酸エチル1500部に2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）15部を溶解して重合槽に仕込み、400rpmの撹拌条件下、60℃で2時間懸濁重合を行い、1次粒子が平均粒子径60μmの多孔質のアクリル酸メチル/ジビニルベンゼン共重合体を得た。該重合体100部を水900部中に分散し、これに100部の苛性ソーダ

を添加し、90℃、2時間反応を行い、アクリル酸メチルのメチルエステル部を加水分解することによりカルボキシル基4.5ミリ当量/gを有した本発明品である多孔質吸放湿性重合体を得た。該重合体粒子の平均粒子径は、加水分解処理後膨潤したためか、64 μ mにわずかに膨れていた。得られた重合体の特性は表2にまとめ

た。従来の超吸水性樹脂に比べるとその吸湿および放湿速度は速かったが、前記の実施例ほどの能力は有していなかった。また、粒子自体が軟らかく、細孔を強固に固定できていない可能性が示唆された。

【0058】

【表2】

吸放湿材種類		実施例5 本発明品	比較例1 超吸水性樹脂：スミダール	比較例2 シリカゲル	比較例3 ゼライト
カルボキシル基量	mmol/g	4.5	13.0	—	—
カルボキシル基塩基度		Na	Na	—	—
比表面積	m ² /g	8.3	測定不能	254	417
平均細孔径	μ m	0.08	測定不能	0.02	0.005
形態		粒子状	粒子状	粒子状	粒子状
架橋構造		ジビニルベンゼン由来	不明	—	—
10分吸湿率	重量%	9	2	14	17
1H吸湿率	重量%	15	5	15	17
飽和吸湿率	重量%	25	43	15	17
放湿率	重量%	18	12	12	18
一次粒子径	μ m	64			
凝集体粒子径	μ m	—			

【0059】

【比較例1】吸湿材としてポリアクリル酸塩系の超吸水性樹脂である、市販のスミカゲル粉末を用い、その吸湿特性を評価した。その結果を表2にまとめる。該素材はカルボキシル基量が13mmol/gと高く、飽和の吸湿率は43%と優れているが、10分後吸湿率2%、1時間後吸湿率5%と低く、従来より指摘されているとおり吸湿速度に問題のあるものであった。また、飽和吸湿後に若干の粘着感がでてくるという問題もあった。また、放湿速度も、12重量%と本発明品に比べ低い値となっている。

【0060】

【比較例2】無機系の吸湿材として代表的なシリカゲルを用いその吸湿特性を評価した。その結果を表2にまとめる。該素材は、吸湿しても粘着性は認められず、10分間吸湿率でほぼ飽和吸湿率と同等の14%の吸湿率が発現されており、その吸湿速度は速いものであった。しかし、飽和吸湿率自体が15%と、カルボキシル基塩である本発明品よりもかなり低いため、結果的に10分、1時間、飽和のいずれにおいても、その吸湿率は劣ったものとなっている。放湿特性に関しても速度的には、比較的良いが、その絶対量が不十分であるという同様な傾向が認められる。

【0061】

【比較例3】また、同じく無機系の吸湿材としてよく使用されるゼオライトにおいても同様に評価を行ったが、表2にみられるとおり、比較例2と同様な結果となった。比較例2、および比較例3が本発明品より劣っていた理由としては、親水性基の違いによるものであり、本発明のカルボキシル基塩が単位当量あたりの水分子の吸着量がもっとも多いためと推定される。

【0062】

【比較例4】0℃、15%のチオシアン酸ナトリウム水溶液を非溶媒としてこれに浸漬したこと以外は実施例3と同様な方法によりフィルム状の吸湿性材料を得た。得られた材料の特性を表3にまとめる。実施例3と比較した場合、カルボキシル基量は十分にあり、飽和の吸湿率は良好である。しかし、比表面積および平均細孔直径が小さすぎることから短時間における吸湿率は低い値となっており、結果として従来のポリアクリル酸ソーダ系のものにみられるのと同様、吸湿速度が非常に遅いものとなっている。また、放湿速度に関しても、本発明品に比べると放湿速度が遅い結果となっている。この原因としては、実施例3と比較例4の凝固条件の違いによるものと考えられる。即ち、実施例3の場合は凝固温度も高く、凝固浴も極めて貧溶媒：水であったため、凝固時に

溶媒が速く抜けていったため高度に多孔構造が発達したのに対し、比較例4の場合は、凝固温度が低く、凝固浴自体が貧溶媒としての度合いの低いチオシアン酸ナトリウム水溶液であったため緩慢な凝固しか起らず、緻密な

構造になってしまった為と考えられる。

【0063】

【表3】

		比較例4	比較例5	比較例6
吸放湿材種類		非多孔質吸湿材	非多孔質吸湿材	多孔質吸湿材
カルボキシル基量	meq/g	3.9	3.2	1.5
カルボキシル基塩タイプ		Na	Na	同左
比表面積	m ² /g	0.5	1未満	5.3
平均細孔径	μm	測定不能 0.001以下	35	0.06
形態		フィ状	繊維	粒子状
架構構造		ヒドラジン系化合物由来	ヒドラジン系化合物由来	ジビニルベンゼン由来
10% 吸湿率	重量%	5	3	6
1H 吸湿率	重量%	12	5	15
飽和吸湿率	重量%	63	41	17
放湿率	重量%	17	12	13
一次粒子径	μm			18
凝集体粒子径	μm			71

【0064】

【比較例5】一般的な衣料用アクリル繊維を用い実施例1と同様に、ヒドラジン処理、さらに加水分解を行い、繊維状の吸湿材料を得た。各特性については、表3にまとめたとおりである。本材料においては、比較例4と同様カルボキシル基量は十分にあり、飽和の吸湿率はシリカゲル等の無機吸湿材に比べて高い。しかし、比表面積が小さすぎることもおよび平均細孔直径が大きすぎることから短時間における吸湿率は低い値となっており、逆に無機吸湿材料より劣っており、結果として従来のポリアクリル酸ソーダ系のものにみられるのと同様、吸湿速度に問題がある。また、放湿速度も同様な傾向にあり、速度的に不十分なものとなっている。衣料用アクリル繊維は、繊維物性等を発現させるため、比較例4にみられる様な凝固条件、延伸条件、熱処理条件を最適化させてできるだけ緻密な構造となるように作製されており、このため得られたものが多孔質の構造とならなかったため、このような結果となったと考えられる。また、異状に大きな平均細孔直径は、アクリル繊維の特徴である繊維表面にできた皺を大きな孔としてカウントした結果ではないかと推定される。

【0065】

【比較例6】実施例5において、アクリル酸メチルの2700部のかわりにメタクリル酸メチル2300部およびメタクリル酸400部を用いた以外は実施例5と同様な方法により粒子状の吸湿素材を得た。得られた粒子はカルボン酸型であったので、室温にて0.1NのNaOHでpHを12にまで調整し、ナトリウム型とした。得られた素材の評価結果は、表3にまとめるが、該粒子は多孔質であるため吸湿速度は速いものの、飽和吸湿率が低く他の無機系の吸湿材とかわらないような特性しか得られていない。この原因は、親水性のカルボキシル基量が1.5meq/gと低すぎるためだと考えられる。

【0066】

【発明の効果】本発明は、水との高い親和性を有する極性基含有有機高分子を利用し、優れた吸湿性、放湿性能を有し、かつその吸湿、放湿性能を短時間で発現することのできる、即ちこれまでにない吸放湿速度に優れる高分子重合体を提供することができた点が本発明の特筆すべき効果である。

【0067】本発明の多孔質吸放湿性重合体の機能を活用することにより、繊維、繊維加工品、不織布、フィルム、バインダー、塗料、接着剤、センサー、樹脂、電気、電子などの各種分野への応用が可能となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA48 AA49 AD13 AE01 AE04
AH03 BB10 CB43 CB45 CC06Z
CC07Z DA03
4J011 AA05 HA02 HB16
4J100 AJ01P AJ02P AJ08P AJ09P
AL03P AL09P AM02P AM03P
AM08P AM15P AM17P AM19P
BB01P BB07P CA01 CA04
CA31 HA08 HA31 HA53 HC43
HC54 JA19

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)